

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年12月18日 (18.12.2003)

PCT

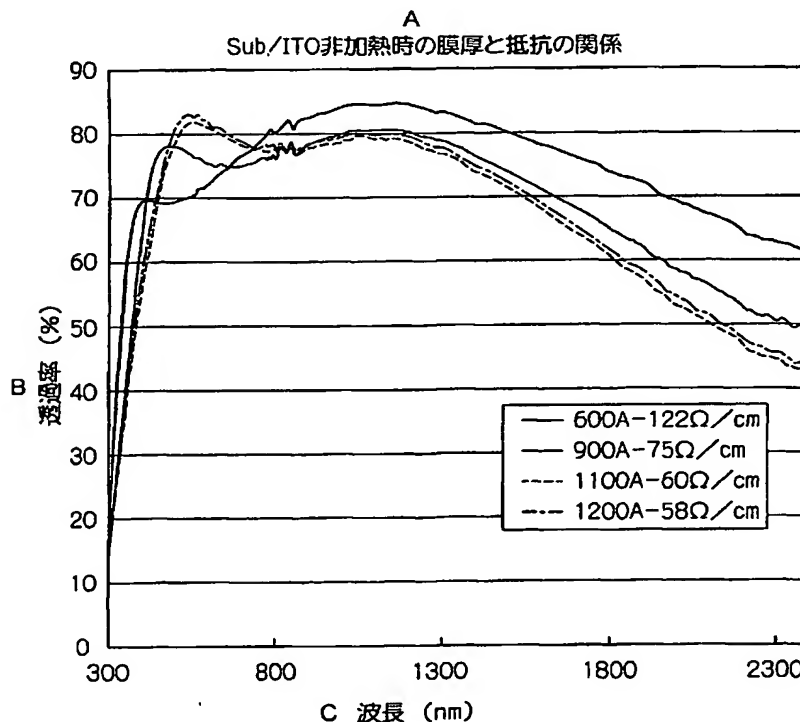
(10) 国際公開番号  
WO 03/104329 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 83/04, C08G 77/42, C08J 5/18 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダウコーニングアジア株式会社 (DOW CORNING ASIA LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内1丁目1番3号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/07154
- (22) 国際出願日: 2003年6月5日 (05.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須藤 通孝 (SUTO, Michitaka) [JP/JP]; 〒256-0812 神奈川県小田原市国府津2丁目5番1-3号 Kanagawa (JP). カツオウリス デミトリス エリアス (KAT-SOULIS, Dimitris elias) [US/JP]; 〒150-0035 東京都渋谷区鉢山町10-15 Tokyo (JP). 榎引 信男
- (30) 優先権データ:  
特願2002-164194 2002年6月5日 (05.06.2002) JP  
特願2002-164195 2002年6月5日 (05.06.2002) JP

[続葉有]

(54) Title: POLYSILOXANE FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリシロキサンフィルム及びその製造方法



(57) Abstract: A process characterized in that a polysiloxane of specified chemical structure having at least two unsaturated aliphatic hydrocarbon groups per molecule is reacted with an organosilicon compound having per molecule at least two hydrogen atoms directly bonded to silicon atom in the presence of a platinum catalyst to thereby obtain a film of crosslinked polysiloxane. This process enables providing a polysiloxane film of high independence that is highly thermostable, exhibits high transparency in the visible light region, exhibits low birefringence and has practicable properties. This polysiloxane film can be overlaid with an inorganic substance layer so as to obtain a laminate film used as, for example, a transparent electrode film or the like.

(57) 要約: 本発明は、1分子中に少なくとも2個の不飽和脂肪族炭化水素基を有する所定の化学構造を備えたポリシロキサンと、ケイ素原子に直接結合した水素原子を1分子中に少なくとも2個有する有機ケイ素化合物とを、白金系触媒存在下に反応させ、架橋されたポリシロキサンからなるフィルムとすることを特徴とする。本発明は、高耐熱性で、可視光領域に優れた透明性を有し、複屈折の少ない、実用的な物性を備えた、

自立性の優れたポリシロキサンフィルムを提供することが可能である。前記ポリシロキサンフィルム上に無機物層を形成して、例えば透

[続葉有]



(KUSHIBIKI, Nobuo) [JP/JP]; 〒251-0875 神奈川県 藤沢市 本藤沢 2-6-2 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都 新宿区 高田馬場三丁目 2 3 番 3 号 O R ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## ポリシロキサンフィルム及びその製造方法

## 技術分野

本発明は自立性のポリシロキサンフィルムに関するものであり、更には、光学的透明性を有し、かつ、耐熱性に優れたポリシロキサンフィルムに関する。特に、本発明は、透明電極フィルム、ＴＦＴ電極フィルム等のオプトエレクトロニクス素子、又は、波長フィルター、偏光子等の光学素子、或いは、絶縁性および耐熱性に優れたエレクトロニクス材料として利用されうる、無機物層を有する又は有さないポリシロキサンフィルムの提供に関する。

## 背景技術

近年のディスプレイ分野では、携帯電話のディスプレイにみられるように、軽量で透明性を有する高分子フィルムが多く使用されている。また、高分子フィルムは将来のペーパー型ディスプレイにおいては必須の構成部材の一つとされている。

フィルムは高分子材料が最も得意とする技術分野のひとつであり、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の結晶性高分子のフィルム、及び、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等の非晶性高分子のフィルム等が知られている。これらはいずれも熱可塑性高分子であり、分子量および分子量分布を調節することによって容易にフィルムを製造することができる。

今日、市販の透明高分子フィルムの多くは熱可塑性高分子からなり、例えば、加熱溶融された熱可塑性高分子をカレンダー処理して、或いは、Ｔダイを介して押出成型により製造されている。また、結晶性高分子は２軸延伸することにより透明フィルムが製造されている。

ところで、熱可塑性高分子から製造されたフィルムは、その製造方法に起因する高分子鎖の配向が生じる。

このような配向現象は、透明フィルムの場合に特に問題となる。なぜならば、透明フィルム中の高分子鎖が配向した場合、該フィルムを光が透過する際にフィルムの複屈折性によって偏光を生じるからである。したがって、熱可塑性高分子からなる透明フィルムは光学材料としては実用上問題視されている。

熱可塑性高分子の配向の原因は、加熱溶融された状態で印加される応力であるが、加熱溶融状態での成型加工では何らかの応力の印加は避けられない。したがって、フィルム中の配向を抑制するためには、応力を付加しない成型加工、例えば、溶媒キャスト成型を行うことが考えられる。キャスト成型するためには、熱可塑性高分子を、UV吸収剤、酸化防止剤等の添加剤と共に溶媒に混合してキャスト溶液を作成する必要がある。

なお、ポリスルホン等のように高耐熱性の熱可塑性非結晶ポリマーも知られているが、例えばポリスルホンは400nm近傍までの光の吸収帯が存在し、光透過率の点で光学材料としては難点がある。

一方、熱硬化性樹脂の場合、液状のモノマー又は低分子量のプレポリマーを架橋させて高分子量化するため、成型加工時の加圧が不要である。したがって、高分子鎖の配向は生じない。

一般に、熱硬化性樹脂からなるフィルムは所定の基板上に保持された形態で提供されていることが多く、基板上に保持されていない自立性のフィルムを得ることは多くの場合困難であった。

ポリシロキサンは、熱安定性、UV吸収剤、酸化防止剤等を添加しなくとも耐熱性、紫外線安定性、耐酸化安定性等に優れた透明フィルムを製造可能であるが、それらは基板上に保持されているものであって、実用的に十分な物性を備えた、自立性のポリシロキサンフィルムは未だ市場にはみられない。

## 発明の開示

本発明の目的は、可視光領域に優れた透明性を有し、複屈折の少ない、実用的な物性を備えた、自立性を有するポリシロキサンフィルムを提供することにある。本発明の更なる目的は、前記ポリシロキサンフィルムからなる透明層上に無機物層を備えた積層フィルムを提供することにある。

本発明の目的は、平均構造式 (1) :  $R^1_a Si O_{(4-a)/2}$

(式中、 $R^1$ は炭素数1～10の一価の炭化水素基であり、 $a$ は $0 < a < 2$ の範囲の正数である)で表され、分子中に不飽和脂肪族炭化水素基を有するポリシロキサン(以下、「前記平均構造式(1)のポリシロキサン」という)、及び、ケイ素原子に直接結合した水素原子を1分子中に少なくとも2個有する有機ケイ素化合物(以下、「前記有機ケイ素化合物」という)を、白金系触媒存在下に反応させて架橋させたポリシロキサンからなるポリシロキサンフィルムによって達成される。

本発明のポリシロキサンフィルムは、前記平均構造式(1)のポリシロキサン、前記有機ケイ素化合物、及び、白金系触媒を含むフィルム成型用架橋性ポリシロキサン組成物を基板上に塗布して未硬化フィルムを形成する工程；前記未硬化フィルムを架橋して硬化フィルムを得る工程；及び前記硬化フィルムを前記基板から剥離する工程を経て製造することができる。

前記平均構造式(1)のポリシロキサンは、 $(X R^2_2 Si O_{1/2})$ 単位( $X$ は炭素数2～10の一価の不飽和脂肪族炭化水素基であり、 $R^2$ は $X$ 以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である)、及び、 $(R^3 Si O_{3/2})$ 単位( $R^3$ は $X$ 以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である)から構成されているものでもよい。また、前記平均構造式(1)で表されるポリシロキサンは、 $(R^4_n Si O_{(4-n)/2})$ 単位( $R^4$ は独立して炭素数1～10の一価の炭化水素基及び炭素数2～10の一価の不飽和脂肪族炭化水素基から選ばれた基であり、 $n$ は1、2または3の数である)、及び、 $(Si O_{4/2})$ 単位から構成され、分子中に不飽和脂肪族炭化水素基を有しているものでもよい。

前記平均構造式(1)のポリシロキサンの一つの例である、 $(X R^2_2 Si O_{1/2})$ 単位( $X$ と $R^2$ は上記のとおり)及び $(R^3 Si O_{3/2})$ 単位( $R^3$ は上記のとおり)から構成されているポリシロキサンは知られており、その製造方法も公知である。それは、例えば、 $R^3 Si Cl_3$ を加水分解し、それに $X R^2_2 Si O Si R^2_2 X$ のジシロキサンのような $X R^2_2 Si$ 基を有する化合物を反応させて得ることができる。

前記平均構造式(1)で表されるポリシロキサンその他の例である、 $(R^4)_n Si O_{(4-n)/2}$ 単位( $R^4$ 及び $n$ は上記のとおり)、及び、 $(Si O_{4/2})$ 単位から構成され、分子中に不飽和脂肪族炭化水素基を有しているポリシロキサンも知られており、その製造法も公知である。それは、例えば、オルソシリケート、テトラアルコキシシランの加水分解・縮合物( $(Si O_{4/2})$ 単位を構成する)に $R^4_3 Si Cl$ 、 $R^4_3 Si O Si R^4_3$ などの $R^4_3 Si$ 基を有する化合物を反応させることによって $(R^4_3 Si O_{1/2})$ 単位( $n=3$ )を導入して得ることができる(その際、最初に不飽和脂肪族炭化水素基を含まない $R^4_3 Si$ 基含有化合物と反応させ、その反応生成物に不飽和脂肪族炭化水素基を含む $R^4_3 Si$ 基含有化合物を更に反応させることによって、不飽和脂肪族炭化水素基を導入することができる)。また、前記加水分解・縮合物に $R^4_3 Si Cl$ 、 $R^4_3 Si O Si R^4_3$ などの $R^4_3 Si$ 基を有する化合物及び $R^4_2 Si Cl_2$ などの化合物を反応させて、 $(R^4_3 Si O_{1/2})$ 単位( $n=3$ )及び $(R^4_2 Si O)$ 単位( $n=2$ )を導入させて得ることもできる。さらに、前記加水分解・縮合物に $R^4 Si Cl_3$ またはその誘導体を反応させて $(R^4 Si O_{3/2})$ 単位( $n=1$ )を導入して得ることもできる。

本発明のポリシロキサンフィルムは、自立性であり、可視光領域に特定の光吸収帯を有さず、400nmにおいて85%以上の光透過率であり、また、500~700nmの波長範囲で88%以上の光透過率を具備するものである。

したがって、本発明の更なる目的は、このポリシロキサンフィルムからなる透明層上に無機物層を形成して積層フィルムとすることによって達成される。前記無機物層は、好ましくは、金属又は半導体金属酸化物の蒸着層から構成される。前記無機物層は300℃以下、好ましくは250℃以下で、真空成膜法により形成することができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例6において無機物層形成時間を変えて測定された4種の透明積層フィルムの吸収スペクトルである。

## 発明の詳細な説明

本発明のポリシロキサンフィルムの製造に使用される架橋性ポリシロキサン組成物は、前記平均構造式（１）のポリシロキサン、前記有機ケイ素化合物、及び、白金系触媒を必須に含むものである。

本発明で使用される前記平均構造式（１）のポリシロキサンは、炭素数１～１０、好ましくは炭素数１～６、より好ましくは炭素数１又は２の、一価の飽和炭化水素基、及び／又は、炭素数２～１０、好ましくは炭素数２～８、より好ましくは炭素数２～６、特に好ましくは２～４の一価の不飽和炭化水素基（前記平均構造式（１）では両者共「R<sup>1</sup>」で表される）を含む。炭素数２～１０の不飽和炭化水素基は炭素数２～１０の不飽和脂肪族炭化水素基及び炭素数６～１０の芳香族炭化水素基に分けられるが、本発明の前記平均構造式（１）のポリシロキサンは、必ず分子中に不飽和脂肪族炭化水素基を含んでおり、少なくとも２つの不飽和脂肪族炭化水素基を含んでいるものが好ましい。

炭素数１～１０の飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基が挙げられる。ポリシロキサンの耐熱性等の観点からは、メチル基が好ましい。

炭素数２～１０の不飽和脂肪族炭化水素基としては、ビニル基、１-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、１-ブテニル、２-ブテニル基等のアルケニル基が挙げられる。ポリシロキサンの架橋反応性等の観点からは、ビニル基が好ましい。

炭素数６～１０の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基等が挙げられる。ポリシロキサンの耐熱性等の観点からは、フェニル基が好ましい。

本発明において使用される前記平均構造式（１）のポリシロキサンは、３官能性単位と１官能性単位からなるポリシロキサン、または、４官能性単位と１官能性単位からなるポリシロキサンを包含する。また、前記平均構造式（１）のポリシロキサンは特に２官能性単位の使用を排除するものではなく、その目的・用

途に応じて2官能性単位を適宜使用してもよい。ただし、一般に、2官能性単位をポリシロキサン中に導入すると得られるフィルムの柔軟性は増大するが、その熱変形温度が低下して形状変化の要因ともなるので、2官能性単位の含有割合は、本発明の効果を低下させない範囲に限定される。

本発明のポリシロキサンフィルムでは、架橋点間の距離が長くなればフィルムとしての柔軟性が増し、架橋点間の距離が短くなればフィルムの脆さが増大することが定性的に理解される。架橋点間距離を短くするには、例えば、前記平均構造式(1)のポリシロキサンとして低分子量のものを選択し、且つ、前記有機ケイ素化合物として、ケイ素原子に直接結合した水素原子の個数ができるだけ多いものを選ぶことが好ましい。他方、架橋点間距離を長くするには、前記平均構造式(1)のポリシロキサンとして高分子量のものを選択し、且つ、前記有機ケイ素化合物として、ケイ素原子に直接結合した水素原子の個数ができるだけ少ないものを選ぶことが好ましい。このように、前記平均構造式(1)のポリシロキサンの分子量及び前記有機ケイ素化合物の水素原子個数を適切に選択することにより、本発明のポリシロキサンフィルムの機械的物性を制御することができる。

前記平均構造式(1)のポリシロキサンは $(X R^2_2 S i O_{1/2})$ 単位( $X$ 及び $R^2$ は上記と同様である)、及び、 $(R^3 S i O_{3/2})$ 単位( $R^3$ は上記と同様である)から構成されたものと、また $(R^4_n S i O_{(4-n)/2})$ 単位( $R^4$ および $n$ は上記と同様である)、及び、 $(S i O_{4/2})$ 単位から構成され、分子中に不飽和脂肪族炭化水素基を有しているものがあり、それぞれの構成単位のモル比及び分子量は、広い範囲のものが使用可能であるが、本発明により得られたポリシロキサンフィルムが可視光領域に特定の光吸収帯を有さず、400nmにおいて85%以上の光透過率であり、また、500~700nmの波長範囲で88%以上の光透過率を有し、かつフィルムの引っ張り強度が10メガパスカル以上有するならば、自由を選択しうる。

本発明で使用される前記有機ケイ素化合物は、1分子中にケイ素原子に直接結合した水素原子を2個以上有するものであれば特に限定されるものではないが、好ましくは、有機溶媒の存在下または非存在下にて、前記平均構造式(1)のポリシロキサンと相溶性を有するものが使用される。前記有機ケイ素化合物として



は、当該技術分野で使用される通常的手段によって合成されたものでもよいし、また、市販されているものでもよい。

前記有機ケイ素化合物の具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる：

(1)           メチルシラン、ジメチルシラン、フェニルシラン、ジフェニルシラン、フェニルメチルシラン、フェニルトリス（ジメチルシロキシ）シラン等のシラン系有機ケイ素化合物；

(2)           1，2－ビス（ジメチルシリル）ベンゼン、1，3－ビス（ジメチルシリル）ベンゼン、1，4－ビス（ジメチルシリル）ベンゼン等の芳香族系有機ケイ素化合物；

(3)            $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_m-(\text{MeHSiO})_n-\text{SiMe}_3$ （式中、 $m$ は0又は1以上の整数、 $n$ は2以上の整数）等の両末端トリメチルシリル基封止鎖状メチルハイドロジェンポリシロキサン；

(4)            $\text{HMe}_2\text{SiO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_p-(\text{MeHSiO})_q-\text{SiMe}_2\text{H}$ （式中、 $p$ 及び $q$ は、それぞれ独立して、0又は1以上の整数）、例えば、1，1，3，3，5，5，7，7－オクタメチルテトラシロキサン、等の両末端ジメチルシリル基封鎖鎖状メチルハイドロジェンポリシロキサン；

(5)            $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{PhMeSiO})_m-(\text{MeHSiO})_n-\text{SiMe}_3$ 、 $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{PhMeSiO})_m-(\text{PhHSiO})_n-\text{SiMe}_3$ （式中、 $m$ は0又は1以上の整数、 $n$ は2以上の整数）等の両末端トリメチルシリル基封止鎖状メチルフェニルハイドロジェンポリシロキサン；

(6)            $\text{HMe}_2\text{SiO}-(\text{PhMeSiO})_p-(\text{MeSiHO})_q-\text{SiMe}_2\text{H}$ 、 $\text{HMe}_2\text{SiO}-(\text{PhMeSiO})_p-(\text{PhSiHO})_q-\text{SiMe}_2\text{H}$ 、 $\text{HMe}_2\text{SiO}-[(\text{Me}_2\text{HSiO})\text{PhSiO}]_p-\text{SiMe}_2\text{H}$ （式中、 $p$ 及び $q$ は、それぞれ独立して、0又は1以上の整数）等の両末端ジメチルシリル基封鎖鎖状メチルフェニルハイドロジェンポリシロキサン；

(7)            $(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{MeHSiO})_n$ 、 $(\text{PhMeSiO})_m(\text{PhHSiO})_n$ 、 $(\text{PhMeSiO})_m(\text{MeHSiO})_n$ （式中、 $m$ は0又は1以上の整数、 $n$ は2以上の整数）、例えば、フェニルヒドロシクロシロキサン（3又は4量体）、等の環状ポリシロキサン；

(8) ビス [(p-ジメチルシリル)フェニル] エーテル等のエーテル型有機ケイ素化合物；

(9)  $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_{1.5}\text{O}_{0.75}$ 、 $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_2\text{O}_{0.5}$ 、 $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_{2.5}\text{O}_{0.25}$ 、 $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_{1.7}(\text{OMe})_{0.06}\text{O}_{0.62}$ 、 $\{(\text{HMe}_2\text{SiO})_3\text{SiC}_6\text{H}_4\}_2$ 、 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ 等の有機ケイ素化合物；

(10)  $\text{R}^5_b\text{R}^6_c\text{SiO}_{(4-b-c)/2}$  単位 (式中、 $\text{R}^5$  は Me 又は Ph、 $\text{R}^6$  は H、 $b$  は 0～2 の範囲の整数、 $c$  は 1～3 の範囲の整数、 $b+c$  は 3 以下の整数) を含むシリコーン樹脂系化合物 (但し、1 分子中に少なくとも 2 個の H を含む) 等 (上記各式中、Me はメチル基を表し、Ph はフェニル基を表す)。

理論上は、前記平均構造式 (1) のポリシロキサン中の不飽和脂肪族炭化水素基と前記有機ケイ素化合物のケイ素原子結合水素原子数のモル比が 1 : 1 であれば前記平均構造式 (1) のポリシロキサンと前記有機ケイ素化合物の両者は完全に反応するはずであるが、実際には一部が反応せず残存する場合がある。

そこで、不飽和脂肪族炭化水素基数よりもケイ素原子結合水素原子数を多くすることにより、架橋反応後に残存する不飽和脂肪族炭化水素基数の数を可能な限り低減することができる。したがって、これにより得られるフィルムの紫外線や酸素による劣化を抑制し、光透過率の向上を図ることができる。しかし、前記平均構造式 (1) のポリシロキサンに対して有機ケイ素化合物の量をあまりに過剰に使用すると反応効率等の面で問題がある。本発明のフィルム成型用架橋性ポリシロキサン組成物においては、通常、前記平均構造式 (1) のポリシロキサンが有する不飽和脂肪族炭化水素基数の個数に対し、前記有機ケイ素化合物が有するケイ素原子に直接結合した水素原子の個数が等量または過剰となるように、前記平均構造式 (1) のポリシロキサンと前記有機ケイ素化合物を配合する。但し、未反応で残存するケイ素原子に直接結合した水素原子が水分と反応して、シラノール基を生成することがあるので、フィルム成型用架橋性ポリシロキサン組成物の用途によっては、前記有機ケイ素化合物の量をシラノール基生成を招かない程度にする必要がある。前記平均構造式 (1) のポリシロキサン中の不飽和脂肪族炭化水素基に対する前記有機ケイ素化合物中のケイ素原子結合水素原子のモル比が 1 : 1 以上、好ましくは 1 : 1.1～1 : 1.5 となるように配合する。それら

の条件を満足する場合には、前記平均構造式（１）のポリシロキサン１００質量部に対し前記有機ケイ素化合物を１０～１２０質量部と変化させることができる。

光学材料としての用途のためには、本発明のポリシロキサンフィルムは特に可視光領域で透明であることが好ましい。本発明のポリシロキサンフィルムの透明性を高めるためには、前記平均構造式（１）のポリシロキサンの不飽和脂肪族炭化水素基以外の炭化水素基と前記有機ケイ素化合物のそれぞれのケイ素原子に結合する炭化水素基を可能な限り、同一の基とすることが好ましい。例えば、 $R^1$ 基が主にフェニル基である前記平均構造式（１）のポリシロキサンには、同じくフェニル基がケイ素原子に直接結合した前記有機ケイ素化合物を使用することが推奨される。

本発明のフィルム成型用の架橋性ポリシロキサン組成物に配合される白金系触媒は、通常のヒドロシリル化反応やシリコーンゴムの架橋に用いられる付加反応用白金系触媒を使用することができる。白金系触媒の例としては、塩化白金、クロロ白金酸、白金－オレフィン錯体、白金－フォスフィン錯体、白金－ビニルシロキサン錯体等の白金化合物が挙げられる。さらに付加反応用触媒として、パラジウム化合物触媒・ロジウム化合物触媒が知られており、それらをも使用することができる。白金系触媒の使用量は格別制限されるものではないが、例えば、架橋性ポリシロキサン組成物の全重量に対して白金金属換算で０．０００００１～３重量％程度、或いは、前記平均構造式（１）のポリシロキサン＋前記有機ケイ素化合物の合計量に対して白金金属換算で０．５～１００ppm程度が使用されるが、当該組成物中の具体的な成分に依存してその配合量は増減することができる。

本発明の架橋性ポリシロキサン組成物は、上記の必須成分以外にフィルムに所望の物性を付与するための任意の添加剤、例えば、ポリシロキサンに一般に配合されている各種のフィラー、繊維等、を含んでもよい。

例えば、フィルムの高い光学的透明性が要求されないときには、一般的な添加粒子であるシリカ（フュームドシリカ、コロイダルシリカを含む）、アルミナ等の無機粒子を添加して、フィルムの強度を向上させることができる。無機粒子

の配合量は、目的、用途に応じて異なり、簡単な配合試験により決めることができる。

なお、無機粒子を配合する場合であっても、当該粒子の粒径を調節することによってフィルムの透明性を保持することができる。粒子添加による不透明化は添加粒子による光散乱に起因するため、粒子を構成する材料の屈折率によっても異なるが、概ね入射光波長の  $1/5 \sim 1/6$  以下の直径（可視光領域では 80 から 60 nm に相当する）の粒子であれば散乱を抑制してフィルムの透明性を維持することができる。

光散乱の原因として粒子の二次凝集も大きな要因であり、二次凝集を抑制するために粒子に表面処理を施したものを使用することでもよい。

本発明のポリシロキサンフィルム製造用の架橋性ポリシロキサン組成物には、フタロシアニン系色素、従来の蛍光体等の染料・顔料等も添加することができる。特に、本発明のポリシロキサンフィルムは可視光領域に特定の吸収帯を有しないので、可視光を吸収して光励起によって所定の機能を発現する添加剤を添加して本発明のポリシロキサンフィルムを機能化することが可能である。

次に、本発明のポリシロキサンフィルムの製造方法について説明を行う。

本発明のポリシロキサンフィルムは、前記平均構造式（１）のポリシロキサン、前記有機ケイ素化合物及び白金系触媒を含む架橋性ポリシロキサン組成物をフィルム成型することによって得ることができる。具体的には、フィルム成型においては、前記架橋性ポリシロキサン組成物を基板上に塗布して未硬化フィルムを形成し、当該未硬化フィルムを架橋・硬化し、硬化フィルムを当該基板から剥離する一連の操作が行われる。

前記フィルム成型用架橋性ポリシロキサン組成物は、前記平均構造式（１）のポリシロキサン、前記有機ケイ素化合物及び白金系触媒を任意の溶媒に溶解させて調製することができる。溶媒の使用量は、例えば、フィルム成型用ポリシロキサン組成物 100 質量部に対して 1 質量部～300 質量部の範囲で使用されるがこの範囲に限定されるものではない。そのような溶媒としては、架橋時の温度が約 200℃ に達することもありうることから、沸点が 200℃ 以下のものでポ

リシロキサンを溶解するものであれば特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ペンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ヘプタン、ヘキサン及びオクタン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、塩化メチレン、1, 1, 1-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；THF等のエーテル；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の有機溶媒が挙げられる。

比較的分子量の低いポリシロキサンを前記平均構造式（１）のポリシロキサンとして使用する場合は、上記の溶媒を使用する必要はなく、前記平均構造式（１）のポリシロキサン、前記有機ケイ素化合物及び白金系触媒の混合物を架橋性ポリシロキサン組成物として基板上に直接塗布して未硬化フィルムを形成することができる。この場合、塗布操作性の面から、当該混合物の粘度は $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $1 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。

上記したとおり、架橋反応後に残存する不飽和脂肪族炭化水素基の数を可能な限り低減して、得られるフィルムの光透過率、耐紫外線特性、耐酸素特性等を向上させるために、前記平均構造式（１）のポリシロキサンの不飽和脂肪族炭化水素基に対して有機ケイ素化合物のケイ素原子結合水素原子の比が若干過剰となるように、前記フィルム成型用架橋性ポリシロキサン組成物中の前記平均構造式（１）のポリシロキサンと前記有機ケイ素化合物の配合量を制御することが好ましい。

基板としては、剥離性が良く表面が平滑であれば特に限定するものではないが、架橋性ポリシロキサン組成物中の必須成分である前記平均構造式（１）のポリシロキサン、前記有機ケイ素化合物、及び白金系触媒、並びに、当該組成物が溶媒乃至添加剤を含む場合は当該溶媒乃至添加剤、に対して安定であり、かつ、未硬化フィルムの架橋反応時の温度環境下に耐性を有するものを使用する必要がある。基板材料としては、ガラス、グラファイト等の無機物質、鉄、ステンレス等の金属材料、或いは、キャスト溶媒に用いる溶媒に不溶で溶媒の沸点でも安定な高分子基材などが挙げられる。

未硬化フィルムの架橋（硬化）は、当該フィルムを室温以上の温度で加熱することにより行うことができる。加熱温度については、室温以上であれば格別限定されるものではないが、例えば、40℃以上～200℃以下の温度で行われる。加熱時に生じる前記平均構造式（1）のポリシロキサンへの前記有機ケイ素化合物のヒドロシリレーション型付加反応は、前記白金系触媒によって触媒される。加熱態様は必要に応じて適宜調整することが可能である。例えば、短時間の複数の加熱を繰り返してもよいし、長時間の連続的な単一の加熱を行ってもよい。

なお、架橋・硬化時の白金系触媒による反応性を調節して作業性を改善するために、反応調節剤として、2-メチル-3-ブチン-2-オール、ジメチルマレエート、ジエチルフマレート、ビス（2-メトキシ-1-メチルエチル）マレエート、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、エチレンジアミン、ジフェニルホスフィン、ジフェニルホスファイト、トリオクチルホスフィン、ジエチルフェニルホスホナイト、メチルジフェニルホスフィナイト等の硬化遅延剤を架橋性ポリシロキサン組成物中に予め添加していてもよい。

架橋操作により基板上で硬化したフィルムは、当該技術分野で周知の剥離手段により、基板から剥離して自立した独立のフィルムとすることができる。剥離手段としては、例えば、ドクターブレード、真空吸引等による機械的な分離手段を好適に使用することができる。本発明のポリシロキサンフィルムの厚みは、用途に応じて適宜変更することが可能であり、典型的な5～200μmの厚みのフィルムからそれ以上の厚さのフィルムも形成可能である。

このようにして製造された本発明のポリシロキサンフィルムは、通常の熱硬化性樹脂の注型成型によって製造されたフィルムとは異なり自立性であり、独立したフィルムとして存在する。また、本発明のポリシロキサンフィルムは、可視光領域に特定の光吸収帯を有さず、400nmにおいて85%以上の光透過率であり、また、500～700nmの波長範囲で88%以上の光透過率を具備することができる。

そして、本発明のポリシロキサンフィルムは、熔融状態で応力を印加して製造されるものではないので、高分子鎖の配向の問題が存在しない。したがって、複屈折は無視できる程度に小さい。

本発明のポリシロキサンフィルムは、前記平均構造式（１）のポリシロキサンが有する不飽和脂肪族炭化水素基と、前記有機ケイ素化合物が有するケイ素原子に直接結合した水素原子との間で生じる付加型架橋反応により高分子化して得られるものである。このような付加型架橋反応では架橋に伴う低分子量の副生物の発生が起きないので、通常の熱硬化性樹脂にみられる縮合型の架橋反応に比べ、架橋によるフィルムの体積の収縮は小さく抑えられる。このため、付加型架橋反応により得られるポリシロキサンフィルムでは、得られたフィルム中の内部応力も小さい。したがって、本発明のポリシロキサンフィルムでは、内部応力に起因する歪の発生が抑止される。このことは、フィルムの光学的均一性の向上および強度の向上にも好ましく寄与する。

また、本発明のポリシロキサンフィルムは、３００℃まで加熱してもフィルム形状を維持し、且つ、重量変化もみられない。また、加熱後の機械的特性にも優れており、本発明のポリシロキサンフィルムの機械的特性は加熱前後でほとんど変化しない。したがって、本発明のポリシロキサンフィルムはポリカーボネート等の汎用エンジニアリングプラスチック並みの高耐熱性を有しており、耐熱性が求められる技術分野に好適に使用することができる。

本発明の積層フィルムは、上記のように製造された架橋ポリシロキサンフィルムからなる透明層上に、無機物層を備えたものである。

本発明の積層フィルムの基板である透明層は、架橋ポリシロキサンフィルムの単層から構成することができるが、必要に応じて、複数の架橋ポリシロキサンフィルムの積層体、或いは、架橋ポリシロキサンフィルムと当該架橋ポリシロキサンフィルム以外の他の透明なフィルム又はシートとの積層体から構成してもよい。

一般に高分子フィルムは絶縁体であり可撓性を有することから、各種の製膜用基板として応用されている。例えば、高分子フィルム基板上に  $\alpha\text{-Si(H)}$

(アモルファスシリコン)、 $p-Si$  (ポリクリスタリンシリコン)、透明電極物質等を成膜した電極素子；光通信用の波長分割フィルター、帯域フィルター等の各種フィルター；反射防止膜を製膜した反射防止フィルム；シリカがフィルム上に成膜されたガスバリアフィルム等が実用化されている。

本発明で使用する架橋ポリシロキサンフィルムは、耐熱性を有し、吸水性に乏しい高分子であり、架橋体であるために、真空成膜時に低分子量成分が蒸発して成膜に障害をきたすということがない。そのため種々の真空成膜方法を施してその表面に無機物層を形成することが可能である。

すなわち、 $400\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ の波長領域において特定の吸収帯を有さない架橋ポリシロキサンフィルムからなる透明層（以下、単に「透明層」と称する）上に無機物からなる蒸着層を備える本発明の積層フィルムは、基板としての透明層の温度が $300^\circ\text{C}$ 以下の条件下で真空成膜方法を施すことによって製造することができる。この温度条件は透明層の変形或いは分解を抑制するために必要なことであり、より好適には成膜の際の透明層の温度が $250^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。

無機物層の材料は、蒸着し得る限り特に限定されることなく、蒸着される金属、半導体金属酸化物等の通常の方法を用いることができる。そのような通常の方法の例としては、 $SiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $In_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、ITO (Indium-Tin-Oxide;  $In_2O_3-xSn$ )、 $NiO$ 、 $FeO$ 、 $Cu_2O$ 、アルミナ、タンガステン、金、銀、銅、アルミニウム、ダイヤモンド等を挙げることができる。無機物層の層厚はその材質にもよるが、例えば、 $50 \sim 5000$ オングストロームの範囲内で適宜設定することができる。なお、可視光領域に吸収帯を有する銀等の金属であっても $50 \sim 100$ オングストローム程度の極めて薄い層とすれば、十分に、透明な無機物の導電層を形成し、得られた積層フィルムが透明電極材料として機能することが可能である。

透明電極材料としては、特に、 $400\text{ nm}$ 未満の短波長領域にバンドギャップ吸収を有する金属酸化物型半導体物質から選択される、可視光領域で透明性の高い材料を使用することができる。そのような材料としては、例えば、 $SiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $In_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、ITO等の金属酸化物半導体が挙げられる。



本発明の積層フィルムの製造に使用される真空成膜方法としては、熱CVD、プラズマCVD、MOCVD等のガスを成膜源とする方法、ターゲットを成膜源とする蒸着、イオンプレーティング、DC或いはRFスパッタ等の方法を採用することができる。

ところで、従来の有機系高分子フィルム基板へ無機物層を成膜する場合、特に成膜チャンバ内に含まれた酸素がプラズマで活性化されて高エネルギー酸素となるような成膜方法は望ましくない。これは一般に、有機化合物はそのような酸素により酸化分解を受け易いからである。

成膜チャンバ内に酸素を導入して無機物層を成膜する必要がある例として、金属酸化物型半導体が無機物層とする場合が挙げられる。金属酸化物型半導体としては、典型的には $\text{In}_2\text{O}_3$ 、ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3-x\text{Sn}$ )、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ のn型半導体や $\text{NiO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ などのp型半導体が挙げられる。

一般に、これらの無機化合物層の形成時には成膜チャンバ内を真空にした後、成膜時に $10^{-4}$ Torr程度のアルゴンと $10^{-5}$ Torr程度の酸素ガスを導入して、ITO等の金属酸化物型半導体中の酸素欠損を補償し、キャリア濃度減少による抵抗の増大を防止することが行われている。また、このようにして成膜された無機化合物層については、抵抗値を調整するためにドーピングが行われている。例えば、導電性物質として $\text{ZnO}$ を選んだ場合はInやAl等がドーピングされ、同じく $\text{SnO}_2$ の場合はSbやFなどのドーピングが行われている。これらの方法により、一般には抵抗値を $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2} \Omega/\text{cm}$ 程度に調節することができる。

本発明の積層フィルムの基板を構成する透明層は酸素等への耐性が高いために、このような成膜及びドーピング方法を適用して、その表面に無機物層を形成することが可能である。

ところで、ポリシロキサンは表面張力が小さいため接着力が乏しいとされているので、積層フィルム中の透明層と無機物層との間の接着性を特に補う必要がある場合は、イオンプレーティング法を使用するのが好適である。この方法では、気相中の分子がイオンによって加速され、基板となる透明層に大きな運動エネルギーで衝突し、透明層と成膜された無機物層との密着性が向上する。なお、通常

のRFスパッタで無機物層を成膜した積層フィルムと比べても、沸騰水に浸漬したときや300℃での加熱後の性状に関して、顕著な差異は認められない。

また、無機化合物を基板上に成膜する場合、形成された層の結晶化を促進するためにアニーリングが行われるが、本発明における透明層は、300℃で加熱しても何の物性変化も観測されないので、300℃近傍でのアニーリングを施すことが可能である。

そして、金属を基板上にスパッタ成膜して無機物層を形成する場合は、金、銀、銅等の貴金属を始めとして多くの金属を300℃未満の温度で透明層上に成膜することが可能である。

チャンバ内に導入したガスを分解して透明層上に無機物層を形成するCVDは、プラズマCVDのように低温(200~250℃)で行う限り何らの問題を生じることには無い。例えば、 $a-Si\{H\}$ の成膜では、チャンバ内圧を、アルゴン或いは水素0.1~1Torr;  $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 等のシランガスを0.01~0.1Torr; RF電力を数10~数100mW/cm<sup>2</sup>程度とするため、基板となる透明層の温度が200~250℃程度になるが、十分に成膜することができる。

このように、成膜するときの環境条件の一つである温度にもポリシロキサンは耐えることができ、さらに、ポリシロキサンは当該環境に存在する物質により影響を受けないため、本発明の積層フィルムは、真空成膜法を用いて何らの差し障りなく製造することができる。

本発明の積層フィルムの透明層は真空成膜法実施の際に酸素の影響を受けないので、酸素を含む化合物、例えばテトラエトキシシランを用いてCVDでシリカ膜をフィルム上に成膜することができる。これにより、気体透過性を低減し、耐摩耗性劣化・擦過を防止することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例 1

G P C 分子量約 1 7 0 0 のポリシロキサン  $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{0.5}]_{0.25}[\text{PhSiO}_{1.5}]_{0.75}$  樹脂の 7 5 質量%トルエン溶液 4 g に、1, 4-ビス (ジメチルシリル) ベンゼンを 0. 6 9 g 添加し、充分に攪拌した。その後、更に、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサンと塩化白金酸との錯化合物を、上記ポリシロキサンと 1, 4-ビス (ジメチルシリル) ベンゼンの混合物の固形分質量に対して白金金属質量で 2 p p m 添加し、攪拌を継続してキャスト溶液を得た。

このキャスト溶液をガラス基板上に流延し、室温で約 1 時間放置した後、1 0 0 °C で約 2 時間、1 5 0 °C で約 3 時間加熱して硬化させた。

その後、室温まで放置して冷却し、ガラス基板より硬化物を剥離してポリシロキサンフィルムを得た。

このフィルムは透明であり、厚みは 7 0  $\mu\text{m}$  であった。フィルムの光透過率を島津分光光度計 3 1 0 0 P C で測定したところ、4 0 0 ~ 7 0 0 nm での光透過率は 8 5 % 以上であった。次に、偏光子を用いてフィルムの光透過率を測定したが、偏光依存性は観測されなかった。また、フィルムには複屈折が無いことが確認された。

次に、得られたフィルムを幅 1 c m、長さ 1 0 c m に切断し、島津製作所製オートグラフを用いて標線間距離 6 0 m m、引張り速度 6 0 m m / 分で室温でのヤング率、引張り強度を測定した。フィルムのヤング率は 1. 5 ギガパスカル、引張り強度は 2 3 メガパスカルであった。

## 実施例 2

実施例 1 で作成したフィルムを 2 0 0 °C で 2 時間加熱し、室温に冷却後、島津分光光度計 3 1 0 0 P C で光透過率を測定したところ、4 0 0 ~ 7 0 0 nm での光透過率は 8 5 % 以上であった。次に、偏光子を用いてフィルムの光透過率を測定したが、偏光依存性は観測されなかった。また、フィルムには複屈折が無いことが確認された。

次に、フィルムを幅 1 c m、長さ 1 0 c m に切断し、島津製作所製オートグラフを用いて標線間距離 6 0 m m、引張り速度 6 0 m m / 分で室温でのヤング率、

引張り強度を測定した。ヤング率は1.5ギガパスカル、引張り強度は約23メガパスカルであり、熱処理前のフィルムと変化は見られなかった。

### 実施例 3

GPC分子量約1700のポリシロキサン $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{0.5}]_{0.25}[\text{PhSiO}_{1.5}]_{0.75}$ 樹脂3gに、1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンを0.69g添加し、充分撹拌した。得られた混合物は室温で液状であった。

その後、更に実施例1で使用したのと同じ白金触媒を、上記樹脂と1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンの混合物の質量に対して白金金属質量で2ppm添加し、更に、反応遅延剤として2-メチルー3-ブチン-2-オールを白金金属質量の100倍添加し添加し素早く撹拌した。

このようにして得られた混合物をガラス基板上に流延して室温で約1時間放置した後、100℃で約2時間、150℃で約3時間加熱して硬化させた。

その後、室温まで放置して冷却した、ガラス基板より剥離してポリシロキサンフィルムを作成した。厚み120μmで透明なフィルムがえられた。

### 実施例 4

分子量2,700のポリシロキサン $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{0.5}]_{0.12}[\text{MeSiO}_{1.5}]_{0.88}$ 樹脂の90%トルエン溶液4.51gに、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルテトラシロキサンを1.11g添加し充分撹拌した。

その後、更に、実施例1で使用したのと同じ白金触媒を上記樹脂と1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルテトラシロキサンの混合物の重量に対して白金重量で2ppm添加し、撹拌を継続してキャスト溶液を得た。

このキャスト溶液をガラス基板上に流延し、室温で約1時間放置した後、100℃で約2時間、150℃で約3時間加熱して硬化させた。

その後、室温まで放置して冷却し、ガラス基板より硬化物を剥離してポリシロキサンフィルムを作成した。

次に、得られたフィルムを幅1cm、長さ10cmに切断し、島津製作所製オートグラフを用いて標線間距離60mm、引張り速度60mm/分で室温での

ヤング率、引張り強度を測定した。フィルムのヤング率は1.1ギガパスカル、引張り強度は15メガパスカルであった。

## 実施例 5

### (合成例 1)

(SiH含有ポリシロキサン合成) 78gの1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、95gのヘキサメチルジシロキサン、48gのエタノール、59gの水、33mlの35%濃塩酸を反応容器に入れて-10℃に冷却し攪拌した。これに270gのテトラエトキシシランを滴下して反応後、ヘキサン抽出し、抽出液を飽和塩化アンモニウム水溶液で中性になるまで洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒をアスピレーターで除去し、真空下で乾燥することにより、無色の重合体を得た。収率84%。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、核磁気共鳴分光分析および水素基の定量から、この重合体の平均組成式は  $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.9}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.9}(\text{SiO}_{4/2})$  で表される。

### (合成例 2)

(ビニル基含有ポリシロキサンの合成) 50gの1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、44gのヘキサメチルジシロキサン、22gのエタノール、31gの水、16mlの35%濃塩酸を反応容器に入れて40~50℃で30分攪拌した。これに125gのテトラエトキシシランを滴下して反応後、ヘキサン抽出し、抽出液を飽和塩化ナトリウム水溶液で中性になるまで洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒をアスピレーターで除去し、真空下で乾燥することにより、無色の重合体を得た。収率92%。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、核磁気共鳴分光分析および水素基の定量から、この重合体の平均組成式は  $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.9}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.9}(\text{SiO}_{4/2})$  で表される。

合成例 1 の Si H 含有ポリシロキサン 5 g (Si H 基 2.3 mmol) と合成例 2 のビニル基含有ポリシロキサン 4.5 g (Si V i 基 18.6 mmol) を混合し、これに実施例 1 で使用したのと同じ白金触媒をポリシロキサン総重量に対して 5.4 ppm 加え、攪拌を継続して、キャスト溶液を得た。

このキャスト溶液をガラス基板上に流延し、室温で約 1 時間放置した後、100°C で 2 時間、150°C で約 3 時間加熱して硬化させた。

その後、室温まで放置して冷却し、ガラス基板より硬化物を剥離してポリシロキサンフィルムを作成した。

このポリシロキサンフィルムについて、日立 USP 3100 分光光度計で、分光透過率を測定したところ、280 nm で 30%、300 nm で 88%、400 ~ 700 nm で 92% であった。

#### 実施例 6

薄膜形成チャンバ内で、実施例 1 で得られたフィルム上に ITO 透明層を形成して透明積層フィルムとした。

具体的には、RF スパッタリング法を採用し、ITO をターゲットとした。チャンバ内を真空中に減圧後、酸素濃度を  $2 \times 10^{-4}$  Torr に調整し、RF パワーを 500 W に設定し、且つ、フィルム温度を 60°C に維持して ITO 層の形成を行った。

無機化合物層形成時間を変更することにより層厚を調節し、4 種の透明積層フィルムを製造した。4 つの透明積層フィルムの ITO 層の抵抗値を測定し、且つ、それぞれの吸収スペクトルを島津分光光度計 UV 3100 PC を用いて測定した。結果を図 1 に示す。

なお、150°C で 2 時間加熱した後に、同一の装置を用いて、再度吸収スペクトルを測定したが、スペクトルの変化は観測されなかった。

得られた積層フィルムを沸騰水に 2 時間浸漬したが、無機化合物層が剥離することはなかった。また、200°C で 16 時間加熱したが、外観及び吸収スペクトルの両者共、顕著な変化は観測されなかった。

ITO 層を有する透明積層フィルムを 6 N の硝酸に浸漬したところ、ITO 層

は除去され、架橋ポリシロキサンフィルムからなる透明層が露出した。しかし、当該透明層の赤外領域のスペクトルを赤外分光光度計でみる限り変化は認められなかった。また、引張強度の変化もみられなかった。これは、ITO成膜工程及びエッチング工程の前後で透明層は全く変化しないことを示している。したがって、本発明の積層フィルムに電極パターンを形成することが可能であるとわかる。

#### 実施例 7

薄膜形成チャンバ内で、実施例 1 で得られたフィルム上に金からなる薄い導電層を形成して透明積層フィルムとした。

具体的には、スパッタリング法を採用し、金をターゲットとした。チャンバ内を真空中に減圧後、アルゴン濃度を  $1.3 \text{ mbar}$  に調整し、 $500 \text{ V} \cdot 8 \text{ mA}$  の条件下、金薄膜の形成を行った。

次に、形成された金薄膜をアルゴンでスパッタし、XPS 測定して金薄膜と接触していた架橋ポリシロキサンフィルムの界面の元素分析を行った。金の  $4f$  ( $84.8 \text{ eV}$ ) 電子は無視できる程度の強度を示した。ポリシロキサンの  $\text{Si } 2p$ 、 $\text{C } 1s$ 、 $\text{O } 1s$  電子をそれぞれ以下の表 1 のとおり検出した。

表 1

Si2pEb	I	C1sEb	I	O1sEb	I
112.8	55	281.3	39	532.1	164

これは、蒸着前のデータと同じであり、ピーク波形も同じであった。

#### 実施例 8

実施例 1 で得られたフィルムを、スパッタリング装置 JEOL (JFC1100) チャンバ内の基板上に固定し、当該チャンバ内を  $10^{-6} \text{ Torr}$  に減圧し、その後、アルゴンガスを  $10^{-4} \text{ Torr}$  となるように導入した。次に、 $500 \text{ V} \cdot 8 \text{ m}$

Aの条件で金のスパッタリングを行い、約100nmの金の薄膜をフィルム上に形成した。この金薄膜をXPSで測定したところ、金以外のピークは観測されなかった。金を成膜したフィルムを90℃の温水に2時間浸漬したが、金薄膜の剥離は認められなかった。

#### 産業上の利用可能性

本発明のポリシロキサンフィルムは物理的、機械的特性に優れているために自立性であり、独立したフィルムとして使用することができる。また、本発明のポリシロキサンフィルムは架橋されているので、耐熱性付与用の添加剤を使用しなくとも耐熱性が高い。

また、本発明のポリシロキサンフィルムは可視光領域で透明であり、複屈折が少ない。しかも、光透過率には偏光依存性がみられないという優れた特徴を有する。したがって、光学的に透明である特徴が求められる用途に特に有用であり、しかも、偏光した光やコヒーレント光にも対応可能な良好な光学特性を有する。さらに、広い波長範囲での透明性を活かして、波長フィルター等の光学素子として利用することも可能である。

本発明のポリシロキサンフィルムは、前記平均構造式(1)のポリシロキサン中の不飽和脂肪族炭化水素基が架橋のために消費されているので、紫外線を吸収することがなく、また、酸素に対する安定性が高い。したがって、本発明のポリシロキサンフィルム上に気相中で製膜処理を施すことも可能である。

一般に、フィルム上に金属酸化物の薄膜を形成する場合は、酸素を含む雰囲気中でスパッタリング等の高エネルギー処理を行う必要があるが、当該処理中に酸素が励起されて活性化される場合がある。したがって、当該フィルムには活性酸素に対する高い安定性が要求されるが、本発明のポリシロキサンフィルムはこのような製膜条件下でも安定である。したがって、本発明のポリシロキサンフィルムは、オプトエレクトロニクス素子、例えば透明電極基板フィルムとして使用することができる。

また、添加物を使用せずとも耐熱性が高く、且つ、耐絶縁破壊強度が高いという架橋ポリシロキサン特有の特徴から、本発明のポリシロキサンフィルムは、



高い絶縁特性が求められるエレクトロニクス材料、例えばコンデンサフィルム等にも使用することができる。

本発明の積層フィルムの透明層を構成するポリシロキサンフィルムは可視光領域のみならず、近紫外領域から近赤外領域に至るまで良好な光透過性を有しており、また、複屈折が無いか、あっても極めて小さい。したがって、本発明の積層フィルムは、無機物層として透明電極材料を使用した場合には、例えば、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、液晶ディスプレイ等の薄型ディスプレイの電圧印加電極としての透明電極フィルムとして使用することができる。

また、本発明の積層フィルムは、各種フィルター、反射板等のフィルム型光学素子として使用することも可能であり、また、無機物層の抵抗値を調節することによって帯電防止、電磁遮蔽用のスクリーン等の用途にも用いることが可能である。

なお、本発明の積層フィルムは透明層の耐化学処理安定性が高いので、各種のエッチングを施すことによって、無機物層の一部を除去して、例えば電極パターンを形成することも可能である。

## 請求の範囲

1. 平均構造式 (1) :  $R^1_a Si O_{(4-a)/2}$ 

(式中、 $R^1$ は炭素数1～10の一価の炭化水素基であり、 $a$ は $0 < a < 2$ の範囲の正数である)で表され、分子中に不飽和脂肪族炭化水素基を有するポリシロキサンと、

ケイ素原子に直接結合した水素原子を1分子中に少なくとも2個有する有機ケイ素化合物と

を、白金系触媒存在下に反応させて架橋させたポリシロキサンからなるポリシロキサンフィルム。

## 2. 前記平均構造式 (1) で表されるポリシロキサンが、

( $X R^2_2 Si O_{1/2}$ ) 単位

( $X$ は炭素数2～10の一価の不飽和脂肪族炭化水素基であり、 $R^2$ は $X$ 以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である)、及び、

( $R^3 Si O_{3/2}$ ) 単位

( $R^3$ は $X$ 以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である)

から構成されている請求項1記載のポリシロキサンフィルム。

## 3. 前記平均構造式 (1) で表されるポリシロキサンが、

( $R^4_n Si O_{(4-n)/2}$ ) 単位

( $R^4$ は独立して炭素数1～10の一価の炭化水素基及び炭素数2～10の一価の不飽和脂肪族炭化水素基から選ばれた基であり、 $n$ は1、2または3の数である)、及び、

( $Si O_{4/2}$ ) 単位

から構成され、分子中に不飽和脂肪族炭化水素基を有している請求項1記載のポリシロキサンフィルム。

4. 可視光領域に特定の光吸収帯を有さず、400nmにおいて85%以上の光透過率であり、500～700nmの波長範囲で88%以上の光透過率である請求項1乃至3のいずれかに記載のポリシロキサンフィルム。

5. 平均構造式(1)： $R^1_a Si O_{(4-a)/2}$

(式中、 $R^1$ は炭素数1～10の一価の炭化水素基であり、 $a$ は $0 < a < 2$ の範囲の正数である)で表され、分子中に不飽和脂肪族炭化水素基を有するポリシロキサン、

ケイ素原子に直接結合した水素原子を1分子中に少なくとも2個有する有機ケイ素化合物、及び

白金系触媒

を含むフィルム成型用架橋性ポリシロキサン組成物。

6. 平均構造式(1)： $R^1_a Si O_{(4-a)/2}$

(式中、 $R^1$ は炭素数1～10の一価の炭化水素基であり、 $a$ は $0 < a < 2$ の範囲の正数である)で表され、分子中に不飽和脂肪族炭化水素基を有するポリシロキサン、

ケイ素原子に直接結合した水素原子を1分子中に少なくとも2個有する有機ケイ素化合物、及び、

白金系触媒

を含む架橋性ポリシロキサン組成物を基板上に塗布して未硬化フィルムを形成する工程；

前記未硬化フィルムを架橋して硬化フィルムを得る工程；及び

前記硬化フィルムを前記基板から剥離する工程

を含むことを特徴とするポリシロキサンフィルムの製造方法。

7. 前記平均構造式(1)で表されるポリシロキサンが、

$(X R^2_2 Si O_{1/2})$  単位

(Xは炭素数2～10の一価の不飽和脂肪族炭化水素基であり、 $R^2$ は独立にX以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である)、及び、

( $R^3SiO_{3/2}$ ) 単位

( $R^3$ はX以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である)

から構成されている請求項6記載のポリシロキサンフィルムの製造方法。

8. 前記平均構造式(1)で表されるポリシロキサンが、

( $R^4_nSiO_{(4-n)/2}$ ) 単位

( $R^4$ は独立して炭素数1～10の一価の炭化水素基及び炭素数2～10の一価の不飽和脂肪族炭化水素基から選ばれた基であり、nは1、2または3の数である)、及び、

( $SiO_{4/2}$ ) 単位

から構成され、分子中に不飽和脂肪族炭化水素基を有している請求項6記載のポリシロキサンフィルムの製造方法。

9. 400nm～800nmの波長領域に特定の吸収帯を有さない自立した架橋ポリシロキサンフィルムからなる透明層上に無機物層を備えたことを特徴とする積層フィルム。

10. 前記無機物層が金属または半導体金属酸化物の蒸着層である請求項9記載の積層フィルム。

11. 前記架橋ポリシロキサンフィルムが、  
平均構造式(1)：



(式中、 $R^1$ は独立に炭素数1～10の一価の炭化水素基であり、aは $0 < a < 2$ の範囲の正数である)で表され、分子中に不飽和脂肪族炭化水素基を有するポリシロキサンと

ケイ素原子に直接結合した水素原子を1分子中に少なくとも2個有する有機ケイ

素化合物と

を、白金系触媒存在下に反応させて架橋させたポリシロキサンからなるポリシロキサンフィルムである、請求項 9 又は 10 記載の積層フィルム。

12. 前記平均構造式 (1) で表されるポリシロキサンが、

$(X R^2_2 Si O_{1/2})$  単位

(X は炭素数 2 ~ 10 の一価の不飽和脂肪族炭化水素基であり、 $R^2$  は X 以外の炭素数 1 ~ 10 の一価の炭化水素基である)、及び、

$(R^3 Si O_{3/2})$  単位

( $R^3$  は X 以外の炭素数 1 ~ 10 の一価の炭化水素基である)

から構成されている請求項 11 記載の積層フィルム。

13. 前記平均構造式 (1) で表されるポリシロキサンが、

$(R^4_n Si O_{(4-n)/2})$  単位

( $R^4$  は独立して炭素数 1 ~ 10 の一価の炭化水素基及び炭素数 2 ~ 10 の一価の不飽和脂肪族炭化水素基から選ばれた基であり、n は 1、2 または 3 の数である)、及び、

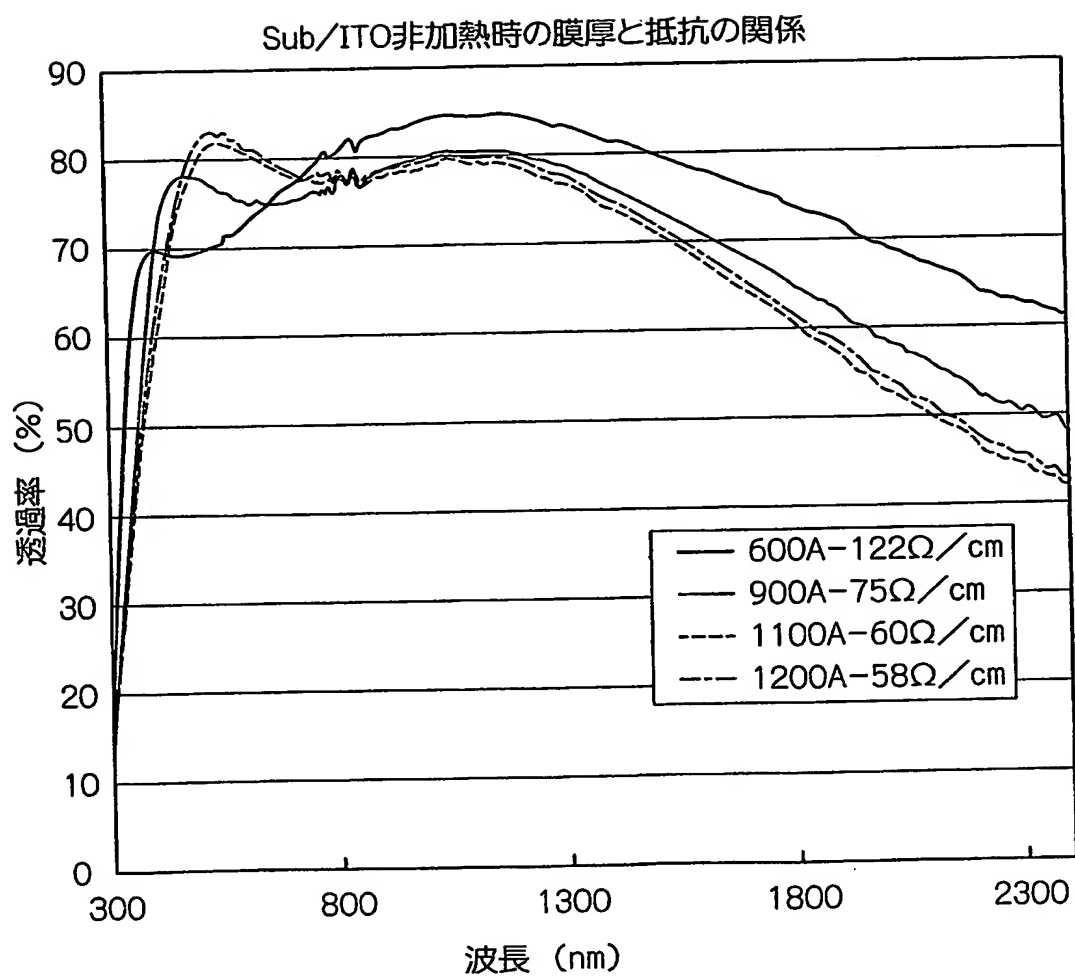
$(Si O_{4/2})$  単位

から構成され、分子中に不飽和脂肪族炭化水素基を有している請求項 11 記載の積層フィルム。

14. 400 nm ~ 800 nm の波長領域に特定の吸収帯を有さない自立した架橋ポリシロキサンフィルムからなる透明層上に 300 °C 以下で真空成膜法により無機物層を形成することを特徴とする積層フィルムの製造方法。

1/1

図 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07154

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L83/04, C08G77/42, C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08J5/18, C08G77/00-77/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, CAS, ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3313773 A (General Electric Co.),	1-5
Y	11 April, 1967 (11.04.67),	6-8
A	Example 1 (particularly, column 7, lines 1 to 2); column 5, lines 1 to 21 & FR 1503189 A & GB 1175224 A	9-14
Y	WO 01/74927 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.), 11 October, 2001 (11.10.01), Claims 51 to 54; description, page 29, lines 21 to 23; description, page 30, lines 3 to 7 & EP 1275680 A1	6-8
Y	JP 61-167408 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 29 July, 1986 (29.07.86), Claims (Family: none)	6-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing  
 date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
 cited to establish the publication date of another citation or other  
 special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
 means  
 "P" document published prior to the international filing date but later  
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
 priority date and not in conflict with the application but cited to  
 understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
 step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered to involve an inventive step when the document is  
 combined with one or more other such documents, such  
 combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 08 September, 2003 (08.09.03)

Date of mailing of the international search report  
 24 September, 2003 (24.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07154

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-323857 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Fuji Systems Kabushiki Kaisha), 10 December, 1996 (10.12.96), Claims 2, 6 (Family: none)	1-14
A	JP 2001-138340 A (Kabushiki Kaisha Fuji Yakuhin), 22 May, 2001 (22.05.01), Claim 1 (Family: none)	1-14
A	JP 8-143776 A (Kabushiki Kaisha Sigel), 04 June, 1996 (04.06.96), Claims 1 to 8 (Family: none)	1-14
A	JP 11-147956 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology, Dow Corning Asia Kabushiki Kaisha), 02 June, 1999 (02.06.99), Claim 1 (Family: none)	1-14



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C08L 83/04, C08G 77/42, C08J 5/18,

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C08L 1/00-101/16, C08J 5/18,  
C08G 77/00-77/62,

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L  
CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 3313773 A (General Electric Company)	1-5
Y	1967.04.11, Example 1 (特に第7欄第1~2行), 第5欄第1~	6-8
A	21行 & FR 1503189 A & GB 1175224 A	9-14
Y	WO 01/74927 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.)	6-8
	2001.10.11, 請求の範囲51~54, 明細書第29頁第21~23行,	
	明細書第30頁第3~7行 & EP 1275680 A1	
Y	JP 61-167408 A (旭化成工業株式会社)	6-8
	1986.07.29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.09.03

国際調査報告の発送日

24.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

4 J

9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-323857 A (信越化学工業株式会社・富士システムズ株式会社) 1996.12.10, 請求項2, 請求項6 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2001-138340 A (株式会社富士薬品) 2001.05.22, 請求項1 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 8-143776 A (株式会社シーゲル) 1996.06.04, 請求項1~8 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 11-147956 A (工業技術院長・ダウコーニングアジア株式会社) 1999.06.02, 請求項1 (ファミリーなし)	1-14